



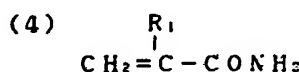
改訂版

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | | |
|--|--|----|-------------------------------------|
| (51) 国際特許分類 ⁴ C08F 220/60, 220/56 | | A1 | (11) 国際公開番号 WO 88/ 07559 |
| | | | (43) 国際公開日 1988年10月6日 (06.10.88) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP88/00269 (22) 国際出願日 1988年3月15日 (15. 03. 88) (31) 優先権主張番号 特願昭 62-65720 (32) 優先日 1987年3月23日 (23. 03. 87) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 興人 (KOHJIN CO., LTD.) (JP/JP) 〒105 東京都港区新橋一丁目1番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 向山秀明 (MUKOUYAMA, Hideaki) (JP/JP) 〒866 熊本県八代市横手町1660-1 Kumamoto, (JP) 牛田清次 (USHIDA, Seiji) (JP/JP) 〒866 熊本県八代市横手町1226-2 Kumamoto, (JP) 早田一生 (HARADA, Kazuya) (JP/JP) 〒866 熊本県八代市福元町5-26 Kumamoto, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), AU, BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), KR, LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書 | | | |

(54) Title: WATER-SOLUBLE CATIONIC POLYMER

(54) 発明の名称 水溶性が良好なカオチン性重合体



(57) Abstract

A process for producing a water-soluble cationic polymer having a high molecular weight and containing a reduced amount of water-insoluble gel, and a polymer obtained by this process are disclosed. The process comprises polymerizing or copolymerizing at least one member selected from the group consisting of vinyl monomers represented by general formula (1), neutralized salt monomers represented by general formula (2), and quaternary ammonium salt monomers represented by general formula (3) and containing 100 ppm of a divinyl monomer represented by general formula (5), with a vinyl monomer represented by general formula (4) in a molar ratio of 100 : 0 to 5 : 95. In formula (1), R₁ represents hydrogen or methyl, and R₂ and R₃ each represents 1 ~ 3C alkyl; in formula (2), R₁, R₂, and R₃ are as defined above, and X represents an anionic counter ion; in formula (3), R₁, R₂, R₃, and X are as defined above in (2), and R₄ represents 1 ~ 4C alkyl or benzyl; in formula (4), R₁ represents hydrogen or methyl; and in formula (5), R₁ represents hydrogen or methyl. The resulting polymer serves as an excellent flocculating agent.

(57) 要約

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

| | | | | | |
|----|-----------|----|-------------|----|--------|
| AT | オーストリア | FR | フランス | MR | モーリタニア |
| AU | オーストラリア | GA | ガボン | MW | マラウイ |
| BB | バルバドス | GB | イギリス | NL | オランダ |
| BE | ベルギー | HU | ハンガリー | NO | ノルウェー |
| BG | ブルガリア | IT | イタリア | RO | ルーマニア |
| BJ | ベナン | JP | 日本 | SD | スーダン |
| BR | ブラジル | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | SE | スウェーデン |
| CF | 中央アフリカ共和国 | KR | 大韓民国 | SN | セネガル |
| CG | コンゴ | LI | リヒテンシュタイン | SU | ソビエト連邦 |
| CH | スイス | LK | スリランカ | TD | チャード |
| CM | カメルーン | LU | ルクセンブルグ | TC | トーゴ |
| DE | 西ドイツ | MC | モナコ | US | 米国 |
| DK | デンマーク | MG | マダガスカル | | |
| FI | フィンランド | ML | マリ | | |

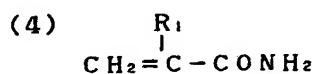


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|---|-----------|--|
| (51) 国際特許分類 ⁴ C08F 220/60, 220/56 | A1 | (11) 国際公開番号 WO 88/ 07559 (43) 国際公開日 1988年10月6日 (06.10.88). |
| <p> (21) 国際出願番号 PCT/JP88/00269 (22) 国際出願日 1988年3月15日 (15. 03. 88) (31) 優先権主張番号 特願昭62-65720 (32) 優先日 1987年3月23日 (23. 03. 87) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 興人 (KOHJIN CO., LTD.) (JP/JP) 〒105 東京都港区新橋一丁目1番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 向山秀明 (MUKOUYAMA, Hideaki) (JP/JP) 〒866 熊本県八代市横手町1660-1 Kumamoto, (JP) 牛田清次 (USHIDA, Seiji) (JP/JP) 〒866 熊本県八代市横手町1226-2 Kumamoto, (JP) 原田一也 (HARADA, Kazuya) (JP/JP) 〒866 熊本県八代市福正元町5-26 Kumamoto, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), AU, BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), KR, LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書 </p> | | |

(54) Title: WATER-SOLUBLE CATIONIC POLYMER

(54) 発明の名称 水溶性が良好なカロチン性重合体



(57) Abstract

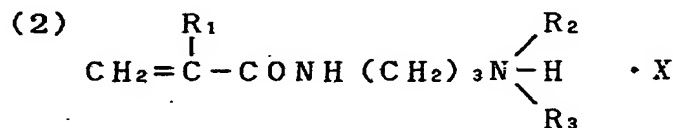
A process for producing a water-soluble cationic polymer having a high molecular weight and containing a reduced amount of water-insoluble gel, and a polymer obtained by this process are disclosed. The process comprises polymerizing or copolymerizing at least one member selected from the group consisting of vinyl monomers represented by general formula (1), neutralized salt monomers represented by general formula (2), and quaternary ammonium salt monomers represented by general formula (3) and containing 100 ppm of a divinyl monomer represented by general formula (5), with a vinyl monomer represented by general formula (4) in a molar ratio of 100 : 0 to 5 : 95. In formula (1), R₁ represents hydrogen or methyl, and R₂ and R₃ each represents 1 ~ 3C alkyl; in formula (2), R₁, R₂, and R₃ are as defined above, and X represents an anionic counter ion; in formula (3), R₁, R₂, R₃, and X are as defined above in (2), and R₄ represents 1 ~ 4C alkyl or benzyl; in formula (4), R₁ represents hydrogen or methyl; and in formula (5), R₁ represents hydrogen or methyl. The resulting polymer serves as an excellent flocculating agent.

(57) 要約

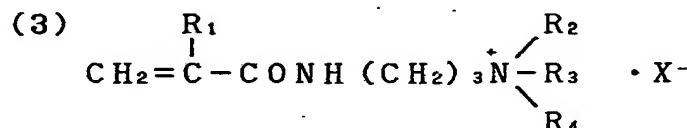
本発明は含有される一般式(5)で示されるジビニルモノマーの量が100ppmである一般式(1)で示されるビニル系モノマー、一般式(2)で示される中和塩モノマー及び一般式(3)で示される第4級アンモニウム塩モノマーから成る群より選ばれた1種又は2種以上と、一般式(4)で示されるビニル系単量体との割合がモル比で100:0~5:95の範囲で重台又は共重合することを特徴とする高分子量で、かつ、水不溶性ゲル含量が少ない水溶性が良好なカチオン性重合体の製造方法及び得られる重合体に関し、得られた高分子体は優れた凝集剤として使用される。



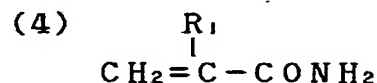
(但し、 R_1 は水素又はメチル基、 R_2 、 R_3 は炭素原子数1~3のアルキル基を示す。)



(但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 は上記(1)と同じ、 X はアルニオン性対イオンを示す。)



(但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 X は上記(2)と同じ、 R_4 は C_{1-4} のアルキル基又はベンジル基を示す。)



(但し、 R_1 は水素又はメチル基)



(但し、 R_1 は水素又はメチル基)

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

| | | | | | |
|----|-----------|----|-------------|----|--------|
| AT | オーストリア | FR | フランス | MR | モーリタニア |
| AU | オーストラリア | GA | ガボン | MW | マラウイ |
| BB | バルバドス | GB | イギリス | NL | オランダ |
| BE | ベルギー | HU | ハンガリー | NO | ノルウエー |
| BG | ブルガリア | IT | イタリア | RO | ルーマニア |
| BJ | ベナン | JP | 日本 | SD | スーダン |
| BR | ブラジル | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | SE | スウェーデン |
| CF | 中央アフリカ共和国 | KR | 大韓民国 | SN | セネガル |
| CG | コンゴ | LI | リヒテンシュタイン | SU | ソビエト連邦 |
| CH | スイス | LK | スリランカ | TD | チャード |
| CN | カメルーン | LU | ルクセンブルグ | TG | トーゴ |
| DE | 西ドイツ | MC | モナコ | US | 米国 |
| DK | デンマーク | MG | マダガスカル | | |
| FI | フィンランド | ML | マリ | | |

-1-

明 細 書

水溶性が良好なカチオン性重合体

技術分野

本発明は水溶性の優れた高分子量カチオン性重合体に関するものである。更に詳しくは重合体構成単位としてジアルキルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド類又はその中和塩もしくはその第4級アンモニウム塩を単独で又は（メタ）アクリルアミドと共重合することによって得られる高分子量かつ水溶性良好なるカチオン性重合体に関するものである。

背景技術

近年、塗料、紙加工剤、凝集剤などとして種々のカチオン性重合体が使用されている。特に凝集剤の用途分野では都市下水などの有機汚染の処理、着色廃水の処理にこのような重合体の必要性が増大している

これらの目的のため種々のカチオン性高分子凝集剤が使用されているが、未だ充分満足すべきものはなく、懸濁物質が凝集しても脱水、濾過性が悪かったり、経済的にしかも効率よく処理するために、より高性能のカチオン性凝集剤の開発が望まれているのが実態である。

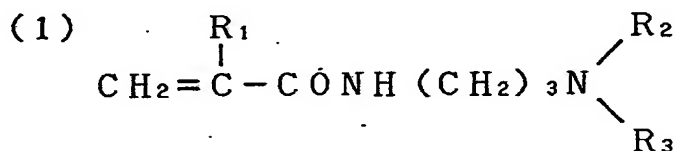
これらの用途に供するため、カチオン性凝集剤としてポリアクリルアミドのカチオン変性物、アクリルアミドとN，N-ジアルキルアミノエチル（メタ）アクリレート又はその第4級化アンモニウム塩との共重合体（特公昭51-17142号、特公昭53-22938号参照）、N，N-ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド又はその第4級アンモニウム塩あるいは中和塩の重合体（特開昭59-24708号、特開昭59-26106号）が提案されている。

しかしながら、前記のポリアクリルアミドのカチオン変性物は、高分子反応により変性されるものであり、カチオン化度が高いものを得るためには原料のポリアクリルアミドの分子量を低くされているが、一方、高性能のカチオン性高分子凝集剤を得るには高分子量のポリマーが必要であり、従来的高分子カチオン変性

物では不十分であり、又、アクリルアミドとN，N－ジアルキルアミノエチル（メタ）アクリレート又はその第4級化アンモニウム塩との共重合体は、その内のアクリレート原料が加水分解を受けやすいため、水溶液重合中にアニオン性基であるカルボキシル基を有する物質を副生し、重合物のカチオン化度が低下するという欠点を有する。このような加水分解を抑制すべく開発されたN，N－ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミド又はその第4級アンモニウム塩あるいは中和塩の重合体を用いても、平均分子量 10^6 以上のような高い分子量の高カチオン性重合体を製造しようとする、組成は明らかでないが水に不溶性のゲル状物質が発生し、目的とする高分子量かつ高カチオン化度のポリマーを得ることが出来なかった。

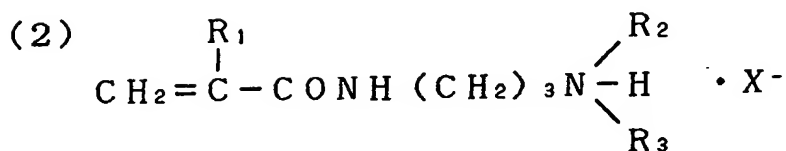
発明の開示

本発明者らは、前記の問題点を解決し、高分子量かつ高カチオン化度を有するカチオン性重合体を得るために鋭意検討した結果、前記の水不溶性ゲル状物質が、重合に用いるカチオン性単量体中に含まれるジビニル系モノマーの存在に起因することを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明は一般式（1）で示されるビニル系モノマー、一般式（2）で示される中和塩モノマー及び一般式（3）で示される第4級アンモニウム塩モノマーから成る群より選ばれた1種又は2種以上と、一般式（4）で示されるビニル系モノマーとの割合がモル比で100：0～5：95の範囲で重合又は共重合して得られる平均分子量が 10^6 以上であって、かつ水不溶性ゲル含量が50 g/g以下であることを特徴とする水溶性が良好なカチオン性重合体及びその製造方法に関する。

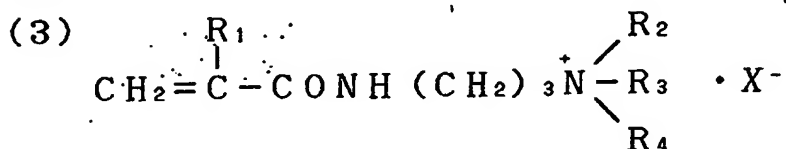


（但し、 R_1 は水素又はメチル基、 R_2 ， R_3 は炭素原子数1～3のアルキル基を示す。）

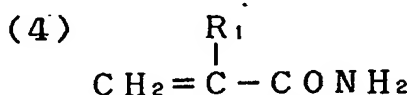
-3-



(但し、 R_1 , R_2 , R_3 は上記(1)と同じ、 X はアルニオン性対イオンを示す。)



(但し、 R_1 , R_2 , R_3 , X は上記(2)と同じ、 R_4 は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基又はベンジル基を示す。)



(但し、 R_1 は水素又はメチル基)

尚、平均分子量 M は重合体を1規定硝酸ナトリウム水溶液に溶解してオストワルド粘度計を用いて30℃において測定して得られた固有粘度 $[\eta]$ から次式によって算出された値として求められる。

$$M = 1.4 \times 10^5 \times [\eta]^{3/2}$$

(但し、 R_1 は水素又はメチル基)

但し、水溶性ゲル含量は絶乾換算で1gの重合体を水1000mlに溶解した水溶液を200メツシュ金網で濾過した際の濾過残渣の重量を測定し、ゲル重量(g)/gで示す。

以下に本発明の重合体の製造方法を説明する。

本発明に用いる前記一般式(1)～(4)のモノマーを用いて本発明が目的とする平均分子量が 10^6 以上、かつ水不溶性ゲル含量が50g/乾燥重量体(g)以下のカチオン性重合体を製造するためには、重合に供する1種又は2種以上のモノマー中に含まれる一般式(5)で示されるジビニル系モノマーが100ppm以下であることが必要であり20ppm以下が好ましい。

-4-



(但し、 R_1 は水素又はメチル基)

100 ppm を超える量を含有するものを用いると前記の水不溶性ゲル状物の含量が50 g/gを超えた重合体となり、実用性が乏しいものとなり、実用的な製品にするためには、更に溶媒抽出法等による精製が必要となるため、経済的に不利なものであった。

前記のようなジビニル系モノマーが100 ppm 以下の一般式(1)～(4)のモノマーは、それぞれの粗製モノマーを窒素雰囲気下で減圧精製してジビニル系モノマーを除去することにより得ることができる。

本発明のカチオン性重合体の製造に用いる一般式(1)で示されるビニル系モノマーとしては、例えばN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジプロピルアミノプロピルアクリルアミド、及びこれらに対応するメタ体等が挙げられる。これらのビニル系モノマーは空気存在下で一般式(5)で示されるジビニル系モノマーを副生しやすいという問題があるので、これらのジビニル系モノマーが100 ppm 以下のビニル系モノマーの製造直後に直ちに重合するのが望ましいが、保存する場合は空気、特に酸素成分を遮断する等の適切な処理が必要である。

又、これらのビニル系モノマーの中和塩(一般式(2))、第4級アンモニウム塩(一般式(3))は、保存中にジビニル系モノマーを副生することが少ないので、重合体としての性能が受容できる限り中和塩、第4級アンモニウム塩を用いるのが好適である。

本発明に用いる一般式(2)の中和塩モノマーは前記のビニル系モノマー(1)に種々の鉱酸、有機酸、例えば塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、p-トルエンスルホン酸等を公知の方法例えば、特公昭58-15942号、特公昭58-67651号等の方法で作用させて製造することができる。

又、本発明に用いる一般式(3)の第4級アンモニウム塩は、一般式(1)の

ビニル系モノマーに従来公知の四級化剤、例えばハロゲン化アルキル類、ハロゲン化アラルキル類、ジアルキル硫酸等を作用させて製造することができるが、中でも、塩化メチル、塩化エチル、塩化プロピル、塩化ベンジル等が特に好ましい。更に具体的には、例えば特開昭59-24708号に記載の方法により製造することができる。

次に、本発明のカチオン性重合体を得る方法としてはこの種の水溶性ビニル単量体の重合に用いられる通常の方法が採用される。

例えば重合開始剤としては過酸化物、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化ベンゾイルやアゾ系化合物、例えばアゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)-2の塩酸塩等あるいはレドックス系触媒等が使用できる。特に高分子量の重合体を得る場合にはレドックス系触媒を使用することが有利である。

レドックスの成分の内、酸化剤としては過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムの如き過硫酸塩、臭素酸カリウム、臭素酸ナトリウムの如き臭素酸塩、過ホウ酸カリウム、過ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸アンモニウムの如き過ホウ酸塩、過炭酸カリウム、過炭酸ナトリウム、過炭酸アンモニウムの如き過炭酸塩、過リン酸カリウム、過リン酸ナトリウム、過リン酸アンモニウムの如き過リン酸塩等が挙げられる。

一方、還元剤としては硫酸第一鉄、塩化第一鉄の如き鉄塩、重亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム等の水溶性無機還元剤、あるいはトリエタノールアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、ジメチルアミノメチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、テトラメチルエチレンジアミン等の水溶性第3級アミンが含まれる。これらの重合開始剤は通常全モノマーに対して約0.001~0.5重量%の範囲で使用される。

又、重合開始温度は重合開始剤種によっても異なるが、通常0℃~100℃、好ましくは10℃~50℃程度である。重合方法としては通常の水溶液重合、逆

相乳化重合、沈澱重合等を採用することができ、何ら重合方法を制限するものではない。

尚、重合系の溶存酸素濃度は酸素の存在により重合反応が円滑に進まないのみならず、重合反応工程に於て一般式(5)のジビニルモノマーの副生に基くゲル化を抑制する観点からも可能な限り低くすることが好ましく、窒素ガス等の不活性ガスで置換し、酸素濃度を0.5 ppm 以下が好ましく、0.1 ppm 以下の値とすることが更に好ましい。

産業上の利用可能性

本発明は、高分子量のカチオン性重合体を製造するに当り、原料とするモノマーとしてジビニル系モノマーの含有量が100 ppm 以下のものを使用して重合することにより、高カチオン性かつ水不溶性ゲル状物の生成物を低く抑え水溶性がすぐれ、かつ、高分子量のカチオン性重合体を得ることができ、脱水性、濾過性かつ経済性においても効率がよいカチオン性凝集剤を製造することができる。

(実施例)

次に実施例をもって本発明を更に具体的に説明するが、その主旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。尚、以下の例において部、%、及びppm は特に明記しない限り重量基準で示すものである。

又、各実施例中の試験法は以下の方法によった。

—重合率及び水不溶性ゲル含量測定—

得られた重合体はゴム状弾性体であり、このものの重合率をヨードメトリー法で測定し、重合体純分を求め、重合体乾量換算で1 gとなるようゴム状弾性体を採取したのち1000 mlの水に室温で1晩要して溶解した。得られた溶液中のゲル化物を200メッシュ金網で濾別し、ゲル状物の付着水を十分ふきとったのち秤量し水不溶性ゲル重量を求めた。

—重合体の平均分子量測定—

得られた重合体の固有粘度 $[\eta]$ を1規定硝酸ナトリウム水溶液を用いて30℃でオストワルド粘度計により測定し、次式により平均分子量(Mw)を求めた。

$$M = 1.4 \times 10^5 \times [\eta]^{3/2}$$

〔実施例 1〕

1. 重合体の製造

N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドを窒素雰囲気下で、減圧精留してジビニル単量体（N-アリルアクリルアミド）を完全に除いたのち、直ちに以下に示す重合に供した。尚、N-アリルアクリルアミドの分析はガスクロマトグラフィーによって行なった。

前記で得られたN, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド及び市販のアクリルアミドをモル比で20/80で混合し15%水溶液を調製しこの水溶液150部をビーカーに採り硫酸でpH3.0に調整した。この水溶液を攪拌器、温度計、及び窒素導入管を有するガラス製断熱密閉重合器に投入し、20℃の恒温水槽中に浸し、系内溶存酸素が0.1 ppm となる迄高純度窒素を導入した。

次に過硫酸アンモニウム及び重亜硫酸ナトリウムを各々50 ppm（対モノマー）を添加し、攪拌下に更に高純度窒素を5分間導入した。次いで、2, 2'-アゾビス-（2-アミジノプロパン）2塩酸塩100 ppm を添加し攪拌下に更に高純度窒素を1分間導入した。重合は、全ての重合開始剤添加後、10～20分で開始し系が発熱するとともに増粘し、攪拌不能に至った時点からは静置下で重合させた、重合開始後、3時間で反応を終了し、重合体を得た。

得られた共重合体の重合率、平均分子量（Mw）及び不溶性ゲル含量を測定した結果、重合率99.2%、平均分子量 2.59×10^6 、であり、水不溶性ゲルは全く認められなかった。

〔実施例 2〕

N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドとして、実施例1と同様にし、精製したN, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドを空気存在下で密栓し室温で2日保存してジビニル単量体が0 ppm から2 ppm に増加していたものを使用した以外は全て実施例1と同様に処理してゴム状弾性体を得た。

得られた共重合体の重合率、平均分子量（Mw）及び不溶性ゲル含量を測定し

た結果、重合率99.3%、平均分子量 2.32×10^6 であり、水不溶性ゲル含量は12 g/gであった。

〔比較例1〕

N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドとして実施例1と同様にして精製したN, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドを空気存在下で密栓し20℃で20日間保存してジビニル単量体は0 ppm から120 ppm に増加したものを使用した以外は全て実施例1と同様に処理してゴム状弾性体を得た。このものは水中で巨大含水ゲルを形成した。重合率及び平均分子量の測定は不可能であった。尚、水不溶性ゲル含量は450 g/gであった。

〔比較例2〕

比較例1において重合開始剤の量を各々100倍とした以外は全て比較例1と同様に処理してゴム状弾性体を得た。

得られた共重合体の重合率、平均分子量(Mw)及び不溶性ゲル含量を測定した結果、重合率99.7%、水不溶性ゲル含量は38 g/gであり比較的水溶性は良好であったが、平均分子量は 1.06×10^5 でしかなかった。即ち、水不溶性ゲル含量は減少したが平均分子量も小さくなり、凝集剤として不満足なものであった。

〔実施例3〕

実施例1のN, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドの代りにN, N-ジメチルアミノプロピルメタアクリルアミドを窒素雰囲気下で減圧精留してジビニル単量体(N-アリルメタアクリルアミド)を完全に除いたものを用いた他は実施例1と同一条件下で重合しゲル状弾性体を得た。

このものの重合率、平均分子量(Mw)及び不溶性ゲル含量を測定した結果、重合率は98.8%、平均分子量 1.76×10^6 であり、水不溶性ゲルは全く認められなかった。

〔比較例3〕

N, N-ジメチルアミノプロピルメタアクリルアミドとして実施例3と同様に

して精製したN，N－ジメチルアミノプロピルメタアクリルアミドを空気存在下で密栓し30℃で30日保存してジビニル単量体（N－アリルメタアクリルアミド）が0 ppm から114 ppm に増加したものを使用した以外は全て実施例1と同様に処理してゴム状弾性体を得た。このものは水中に溶解するとき巨大ゲルを形成し重合率及び平均分子量の測定は不可能であった。尚、水不溶性ゲル含量は430 g / gであった。

〔実施例4～6〕

実施例1と同様にして精留したN，N－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド（ジビニル単量体不検出）360部、アセトン100部及びハイドロキノンモノメチルエーテル1部を1Lオートクレーブに仕込み、内温20℃以下に冷却したのち水119部を加えた。水添加後、反応系の溶存酸素濃度が0.4 ppm となる迄窒素置換したのちメチルクロライドをボンベから1.4～1.5 kg / cm² の圧で圧入し、反応を開始した。反応温度は40℃以下で20時間4級化反応を行った。反応液を二層分離し、アセトン層32部を除去したのち、3－アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド含有溶液層を20～30℃で減圧処理して含有しているアセトン除去し、586部の3－アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液を得た。製品中の第四級アンモニウム塩濃度は78.8%であり、ジビニル単量体（N－アリルアクリルアミド）は不検出であった。

このようにして得た3－アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド及びアクリルアミドを実施例4，5，6に対応してそれぞれモル比で10 / 90，30 / 70，80 / 20で混合し15%水溶液を調整し、以下実施例1と同様の条件で重合し重合体を得た。

各重合体の重合率、平均分子量（Mw）及び不溶性ゲル含量を測定した結果、重合率、平均分子量は以下の通りであり全て平均分子量10⁶以上で水不溶性ゲルを含まない水溶性良好なものであった。

-10-

| | |
|-------------|--------------------|
| 実施例 4 : 重合率 | 99.5% |
| 平均分子量 | 3.23×10^6 |
| 水不溶性ゲル含量 | 全くなし |
| 実施例 5 : 重合率 | 99.3% |
| 平均分子量 | 2.25×10^6 |
| 水不溶性ゲル含量 | 全くなし |
| 実施例 6 : 重合率 | 98.9% |
| 平均分子量 | 1.32×10^6 |
| 水不溶性ゲル含量 | 全くなし |

〔比較例 4～6〕

N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドとしてジビニル単量体 (N-アリルアクリルアミド) 含量 205 ppm の N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドを用いた以外は実施例 4～6 と全く同様に処理して 3-アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液を得た。製品中の第四級アンモニウム塩濃度は 78.7% であり、ジビニル単量体 (N-アリルアクリルアミド) は 105 ppm であった。

このようにして得た 3-アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド及びアクリルアミドを比較例 4, 5, 6 に対応してそれぞれモル比で 10/90, 30/70, 80/20 で混合し 15% 水溶液を調整し、以下実施例 4～6 の場合と同一条件にて重合した。

各重合体の重合率、平均分子量 (Mw) 及び不溶性ゲル含量を測定した結果、重合率、平均分子量及び水不溶性ゲルは以下の通りで、いずれも水溶性は不良であった。

| | |
|-------------|--------------------|
| 比較例 4 : 重合率 | 99.3% |
| 平均分子量 | 2.52×10^6 |
| 水不溶性ゲル含量 | 82 g |

| | | |
|-------------|---|---------------|
| 比較例 5 : 重合率 | } | 水中に溶解するとき |
| 平均分子量 | | 巨大ゲルを形成し測定不能。 |
| 水不溶性ゲル含量 | | 240 g |

| | | |
|-------------|---|---------------|
| 比較例 6 : 重合率 | } | 水中に溶解するとき |
| 平均分子量 | | 巨大ゲルを形成し測定不能。 |

〔実施例 7～8〕

実施例 1 と同様にして精留した N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド（ジビニル単量体不検出）1000部を攪拌器、温度計及び滴下ろう斗つき三口フラスコに仕込み、重合禁止剤としてのしゅう酸0.5部を溶解した49.62%硫酸水溶液652.1部を内温30℃以下となるよう反応器を氷冷しつつ1.5時間を要して滴下してN, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドの硫酸塩水溶液を得た。この時の製品中の溶存酸素濃度は1.2ppmで、ジビニル単量体は不検出であった。

このようにして得たN, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド硫酸塩及びアクリルアミドを実施例 7, 8 に対応してそれぞれモル比で25/75及び100/0で混合し15%水溶液を調製し、以下反応条件は実施例 1 と同様に重合しそれぞれ重合体を得た。

各重合体の重合率、平均分子量（Mw）及び不溶性ゲル含量を測定した結果、重合率、平均分子量は以下の通りであり、これらの結果からわかるように全て平均分子量 10^6 以上で水不溶性ゲルを含まない水溶性良好なものであった。

| | |
|-------------|--------------------|
| 実施例 7 : 重合率 | 99.1% |
| 平均分子量 | 2.48×10^6 |
| 水不溶性ゲル含量 | 1.2 g/g |

| | |
|-------------|--------------------|
| 実施例 8 : 重合率 | 98.8% |
| 平均分子量 | 1.02×10^6 |
| 水不溶性ゲル含量 | 全くなし |

〔比較例 7～8〕

実施例 7～8 において N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドとしてジビニル単量体 (N-アリルアクリルアミド) 含量 190 ppm の N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドを使用した以外は全て実施例 7～8 と同様にし、それぞれ重合体を得た。各重合体とも水中に溶解したとき巨大ゲルを形成し、重合率及び平均分子量の測定は不可能であった。又、水不溶性ゲル含量は各々 420 g 及び 387 g であった。

尚、硫酸と反応して得られた中間原料の重合に供した N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド硫酸塩中のジビニル単量体含量は 115 ppm であった。

請求の範囲

1. 一般式(5)で示されるジビニルモノマーの量が100ppmである一般式(1)で示されるビニル系モノマー、一般式(2)で示される中和塩モノマー及び一般式(3)で示される第4級アンモニウム塩モノマーから成る群より選ばれた1種又は2種以上と、一般式(4)で示されるビニル系単量体との割合がモル比で100:0~5:95の範囲で重合又は共重合することを特徴とする高分子量で、かつ、かつ水不溶性ゲル含量が50g/g以下の水溶性が良好なカチオン性重合体の製造方法。

2. 含有されるジビニルモノマーの量が20ppm以下であることを特徴とする不溶性ゲルが30g/g以下であることを特徴とする請求の範囲1のカチオン性重合体の製造方法。

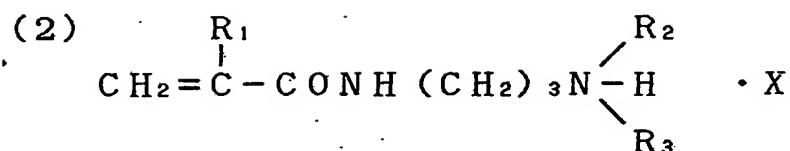
3. 一般式(1)で示されるビニル系モノマー、一般式(2)で示される中和塩モノマー及び一般式(3)で示される第4級アンモニウム塩モノマーから成る群より選ばれた1種又は2種以上と、一般式(4)で示されるビニル系単量体との割合がモル比で100:0~5:95の範囲で重合又は共重合して得られる平均分子量が 10^6 以上であって、かつ水不溶性ゲル含量が50g/g以下であることを特徴とする水溶性が良好なカチオン性重合体。

4. 不溶性ゲル含量が30g/g以下であることを特徴とする請求の範囲3のカチオン性重合体。

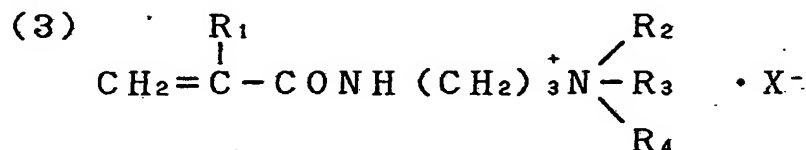


(但し、 R_1 は水素又はメチル基、 R_2 , R_3 は炭素原子数1~3のアルキル基を示す。)

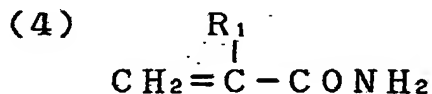
-14-



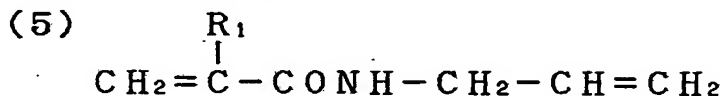
(但し、 R_1 , R_2 , R_3 は上記(1)と同じ、 X はアルニオン性対イオンを示す。)



(但し、 R_1 , R_2 , R_3 , X は上記(2)と同じ、 R_4 は C_{1-4} のアルキル基又はベンジル基を示す。)



(但し、 R_1 は水素又はメチル基)



(但し、 R_1 は水素又はメチル基)

但し、平均分子量 M_w は重合体を1規定硝酸ナトリウム水溶液に溶解してオストワルド粘度計を用いて30℃において測定して得られた固有粘度 $[\eta]$ から次式によって算出された値として求める。

$$M = 1.4 \times 10^5 \times [\eta]^{3/2}$$

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP88/00269

| | | |
|---|--|-------------------------------------|
| I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶ | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC | | |
| Int.Cl ⁴ C08F220/60, C08F220/56 | | |
| II. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum Documentation Searched ⁷ | | |
| Classification System ¹ | Classification Symbols | |
| IPC | C08F220/54-C08F220/60 | |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸ | | |
| Jitsuyo Shinan Koho | 1965 - 1987 | |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1965 - 1987 | |
| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ | | |
| Category ¹⁰ | Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹² | Relevant to Claim No. ¹³ |
| X | JP, A, 51-73093 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 24 June 1976 (24. 06. 76) & JP, A, 52-9093 & DE, A, 2557451 & FR, A, 2295049 & US, A, 4075183 & US, A, 4138446 & GB, A, 1510689 & SU, A, 638283 | 1-4 |
| X | JP, A, 59-135212 (Nitto Chemical Industry Co., Ltd.) 3 August 1984 (03. 08. 84) & DE, A, 3402182 & GB, A, 2134531 & US, A, 4514551 | 1-4 |
| X | JP, A, 61-123610 (Kyoritsu Yuki Kogyo Kenkyusho Kabushiki Kaisha) 11 June 1986 (11. 06. 86) & EP, A, 183466 & JP, A, 62-20502 & JP, A, 62-20511 | 1-4 |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"a" document member of the same patent family</p> </div> </div> | | |
| IV. CERTIFICATION | | |
| Date of the Actual Completion of the International Search | Date of Mailing of this International Search Report | |
| April 25, 1988 (25. 04. 88) | May 16, 1988 (16. 05. 88) | |
| International Searching Authority | Signature of Authorized Officer | |
| Japanese Patent Office | | |

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

| | | |
|---|--|-----|
| X | JP, A, 61-138607 (Kyoritsu Yuki Kogyo Kenkyusho Kabushiki Kaisha) 26 June 1986 (26. 06. 86) (Family: none) | 1-4 |
| X | JP, A, 54-102388 (Sanyo Chemical Industries, Ltd.) 11 August 1979 (11. 08. 79) & JP, A, 59-130397 | 3-4 |

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE¹⁰

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers because they relate to subject matter¹² not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out¹³, specifically:

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING¹¹

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

| | | |
|---|---|---------------|
| I. 発明の属する分野の分類 | | |
| 国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C08F220/60, C08F220/56 | | |
| II. 国際調査を行った分野 | | |
| 調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料 | | |
| 分 類 体 系 | 分 類 記 号 | |
| IPC | C08F220/54-C08F220/60 | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行ったもの | | |
| 日本国実用新案公報 1965-1987年 日本国公開実用新案公報 1965-1987年 | | |
| III. 関連する技術に関する文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 請求の範囲の番号 |
| X | JP, A, 51-73093 (住友化学工業株式会社) 24. 6月. 1976 (24. 06. 76) & JP, A, 52-9093 & DE, A, 2557451 & FR, A, 2295049 & US, A, 4075183 & US, A, 4138446 & GB, A, 1510689 & SU, A, 638283 | 1-4 |
| X | JP, A, 59-135212 (日東化学工業株式会社) 3. 8月. 1984 (03. 08. 84) & DE, A, 3402182 & GB, A, 2134531 & US, A, 4514551 | 1-4 |
| X | JP, A, 61-123610 (株式会社 協立有機工業研究 所) 11. 6月. 1986 (11. 06. 86) & EP, A, 183466 & JP, A, 62-20502 & JP, A, 62-20511 | 1-4 |
| <p>※ 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリーの文献</p> | | |
| IV. 認 証 | | |
| 国際調査を完了した日 25. 04. 88 | 国際調査報告の発送日 16.05.88 | |
| 国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP) | 権限のある職員 特許庁審査官 池 田 正 人 | 4 J 8 6 2 0 |

第2ページから続く情報

| | | |
|---------|--|-----|
| (Ⅱ欄の続き) | | |
| X | JP, A, 6.1-138607 (株式会社 協立有機工業研究所) 26. 6月. 1986 (26. 06. 86) (ファミリーなし) | 1-4 |
| X | JP, A, 54-102388 (三洋化成工業株式会社) 11. 8月. 1979 (11. 08. 79) & JP, A, 59-130397 | 3-4 |

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。